

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-241380

(43)Date of publication of application : 16.09.1997

(51)Int.Cl.

C08G 77/02

C01B 33/20

(21)Application number : 08-083300

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing : 11.03.1996

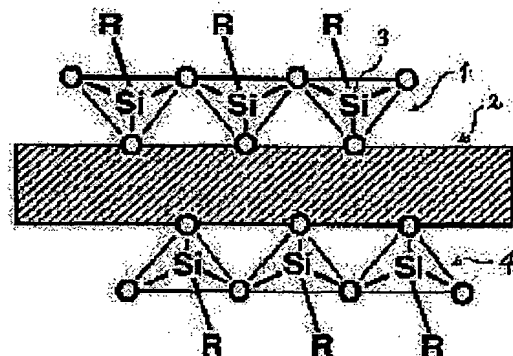
(72)Inventor : TANI MASAOKI
FUKUSHIMA YOSHIKI
OKAMOTO KAZUO
YANO KAZUHISA

(54) LAYERED ORGANIC TITANOSILICATE, MOLDED PRODUCT THEREOF, AND THEIR PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an inorganic/organic hybrid material having the properties of both materials and a coating material made of the same.

SOLUTION: An organoalkoxysilane having an alkoxy and an organic group is reacted with a salt or alkoxide of a metal based on titanium to obtain, a layered organic titanosilicate which is a laminate of a silicon tetrahedral sheet 4 and an octahedral sheet 2 of a metal based on titanium and in which the organic group is covalently bonded to each central atom of the sheet 4. When groups containing functional groups are used as the organic groups, a tough coating material can be obtained by polymerizing the functional groups of the formed layered titanosilicate. This material has the properties (e.g. high hardness and heat resistance) of an inorganic material and the properties (e.g. flexibility and formability into a film at ordinary temperature) of an organic material and exhibits excellent ultraviolet-intercepting properties.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-241380

(43) 公開日 平成9年(1997)9月16日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 77/02	NTZ		C 0 8 G 77/02	NTZ
C 0 1 B 33/20			C 0 1 B 33/20	

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-83300

(22) 出願日 平成8年(1996)3月11日

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72) 発明者 谷 昌明

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 福嶋 喜章

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 岡本 一夫

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

最終頁に続く

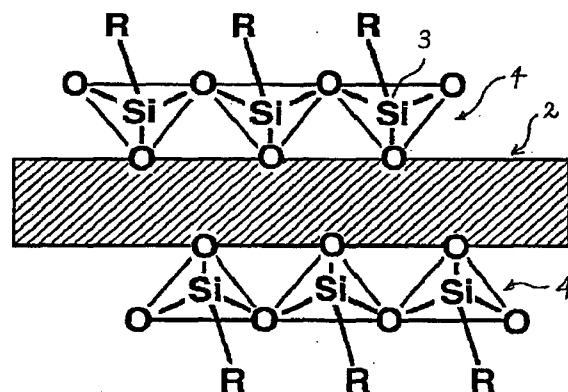
(54) 【発明の名称】 層状有機チタノシリケート、その成形体及びこれらの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 無機材料と有機材料との特徴を併せ持つ無機-有機ハイブリッド材料と、これを利用したコート材を提供する。

【構成】 アルコキシ基と有機基とを備えたオルガノアルコキシシランを、チタンを主とする金属の塩あるいはアルコキシドと反応させる。これにより、ケイ素4面体シートと、チタンを主とする金属の8面体シートとの積層体であって、4面体シートの中心原子に共有結合によって有機基が結合した層状有機チタノシリケートを得る。上記の有機基として重合可能な官能基を含むものを用いた場合、層状有機チタノシリケートを生成した後に官能基を重合させることにより、堅牢なコート材を得る。

【効果】 本発明の材料は、高硬度や耐熱性等の無機材料の特徴と、可撓性や常温での成膜性等の有機材料の特徴とを併せ持ち、かつ、優れた紫外線遮断性を示す。



【特許請求の範囲】

【請求項1】ケイ素又は金属を中心原子とする4面体シートと、Ti、Mg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、VあるいはZrから選ばれる1種以上（その内、Tiが5～100原子%を占める）を中心原子とする8面体シートとの積層体からなる層状有機チタノシリケート。

【請求項2】下記a）及びb）、更に必要に応じてc）を、d）の液中に溶解又は分散させ、そのまま直ちに、あるいはエージングを経て請求項1に記載の層状有機チタノシリケートを得ることを特徴とする層状有機チタノシリケートの製造方法。

a）少なくとも一のアルコキシ基と、少なくとも一の有機基とを有するオルガノアルコキシシラン。

b）Ti、Mg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、VあるいはZrから選ばれる1種以上の金属の無機塩、有機塩あるいはアルコキシド（その内、Tiの無機塩、有機塩あるいはアルコキシドが、金属原子中のTiの原子%として5～100%を占める）。

c）少なくとも一のアルコキシ基を有するシリコンアルコキシド。

d）無機又は有機の1種類の極性溶媒、あるいはその2種類以上の極性溶媒の混合溶媒。

【請求項3】請求項1に記載の層状有機チタノシリケートであってその有機基に重合可能な官能基を含むものが、任意の特定の形状に成形され、かつ前記有機基がその官能基の重合反応により互いに結合していることを特徴とする層状有機チタノシリケートの成形体。

【請求項4】下記a）及びb）、更に必要に応じてc）を、d）の液中に溶解又は分散させ、そのまま直ちに、あるいはエージングを経て請求項1に記載の層状有機チタノシリケートを得た後、これに任意の特定の形状を与え、かつ有機基の官能基に重合反応を起こさせて有機基を互いに結合させることを特徴とする層状有機チタノシリケートの成形体の製造方法。

a）少なくとも一のアルコキシ基と、少なくとも一の有機基であって重合可能な官能基を含むものとを有するオルガノアルコキシシラン。

b）Ti、Mg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、VあるいはZrから選ばれる1種以上の金属の無機塩、有機塩あるいはアルコキシド（その内、Tiの無機塩、有機塩あるいはアルコキシドが、金属原子中のTiの原子%として5～100%を占める）。

c）少なくとも一のアルコキシ基を有するシリコンアルコキシド。

d）無機又は有機の1種類の極性溶媒、あるいはその2種類以上の極性溶媒の混合溶媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、層状有機チタノシリケート、その成形体及びこれらの製造方法に関し、さらに詳しくは、紫外線遮断機能と優れた機械的特性とが併せ要求される塗料やハードコート材料等に有利に利用され得る層状有機チタノシリケート、この層状有機チタノシリケートの有機部を反応・結合させると共に層状のコート材やその他の目的に応じた各種の形状に成形した成形体、および、これら層状有機チタノシリケート又はその成形体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

耐UV性に関する従来技術

従来、例えばポリカーボネート等の紫外線に弱い材料の表面被覆や、紫外線をカットしたい透光材料の表面被覆等に、一般的には、紫外線遮断効果を期待した有機系紫外線吸収材が使用されている。しかし、有機系材料は経年変化により分解し易いので、長期的な紫外線吸収効果を期待できない、という問題がある。

【0003】一方、特開昭63-45123号公報には、微粉末二酸化チタンの粒子表面にケイ素およびアルミニウムの酸化物を存在させて得られる、樹脂の膜や成形物等に配合して紫外線遮断効果をもたらす微粉末二酸化チタン組成物が提案されている。

【0004】しかし、このような無機組成物は、樹脂との相溶性が低いため均一に分散し難い。また、塗料として調整した場合でも、無機分の沈降のためボットライフが短くなる。そして一般的に、二酸化チタン粉末を加えることにより透明度の低い膜や成形物になり易い、という問題点がある。

【0005】耐UV性および耐磨耗被覆に関する従来技術

特開昭63-123828号公報には、オルガノアルコキシシランと、TiおよびZrの群から選んだ金属アルコキシドとの重合生成物からなる、耐磨耗性、耐紫外線遮断性のコーティング組成物が提案されている。

【0006】しかし、この組成物が得られる反応である、比較的少量の水分によるゾル-ゲル反応では、アルコキシド分子がチェーン状に結合する傾向があることが知られている。この傾向により透明性の高いゾルが得られるが、反応後もSi-OHが相当量残留するため、耐磨耗性コーティングに必要な強度を得るための熱処理が必要となる。また、重合生成物の分子形状は不定であり、塗料として調整した場合の貯蔵安定性はそれ程高くないと考えられる。

【0007】更に、特開平2-242864号公報には、部分的に加水分解されたアルコキシドおよびヒドロキシ基含有有機化合物を含んでなる、ポリカーボネート等のプラスチック材料を紫外線から保護する透明な耐磨

耗性被覆が提案されている。

【0008】しかし、この場合にも前記特開昭63-123828号公報の技術の場合と同様な問題がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】そこで本願発明は、以上の従来技術の諸問題を解決し、紫外線遮断機能と優れた機械的特性（例えば耐摩耗性）とを併せ備えた、塗料やハードコート等に有利に利用され得る材料を提供することを、その解決すべき課題とする。

【0010】

【着眼点】本件出願人は既に特願平4-360551号として、加熱焼成なしに室温付近のマイルドな条件で容易に製造でき、可撓性や常温での迅速な成膜性等の有機材料の特徴と、高硬度および高耐熱性等の無機材料の特徴とを併せ持った、コーティングにも利用できる層状有機ケイ素系ポリマーを提案している。このポリマーは、主としてケイ素を中心原子とする4面体シートと、Mg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、VあるいはZrから選ばれる1種以上の金属を中心原子とする8面体シートとの積層体からなる結晶性層状ポリマーであって、前記4面体シートの中心原子であるケイ素等の一部ないし全部がそれぞれ共有結合により有機基と結合しているものである。しかし、このポリマーは、金属としてTiを用いていないので、コート材として紫外線遮断機能を期待できない。

【0011】ところが、もしこのポリマーの前記金属として一定の割合以上でTiを用いても上記発明の諸特性が確保されるならば、層状有機ケイ素系ポリマーの利点をそのまま維持し、かつ優れた紫外線遮断性を備えたコート材料が得られることになる。本願発明はこの点の追求から完成されたものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

（第一発明）上記の課題を解決するための第一発明（請求項1に記載の発明）の構成は、ケイ素又は金属を中心原子とする4面体シートと、Ti、Mg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、VあるいはZrから選ばれる1種以上（その内、Tiが5～100原子%を占める）を中心原子とする8面体シートとの積層体からなる層状ポリマーであって、前記4面体シートの中心原子であるケイ素又は金属の一部ないし全部の原子がそれぞれ共有結合により有機基と結合している層状有機チタノシリケートである。

【0013】（第二発明）上記の課題を解決するための第二発明（請求項2に記載の発明）の構成は、下記a）及びb）、更に必要に応じてc）を、d）の液中に溶解又は分散させ、そのまま直ちに、あるいはエージングを経て請求項1に記載の層状有機チタノシリケートを得る層状有機チタノシリケートの製造方法である。

a）少なくとも一のアルコキシ基と、少なくとも一の有

機基とを有するオルガノアルコキシシラン。

b）Ti、Mg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、VあるいはZrから選ばれる1種以上の金属の無機塩、有機塩あるいはアルコキシド（その内、Tiの無機塩、有機塩あるいはアルコキシドが、金属原子中のTiの原子%として5～100%を占める）。

c）少なくとも一のアルコキシ基を有するシリコンアルコキシド。

d）無機又は有機の1種類の極性溶媒、あるいはその2種類以上の極性溶媒の混合溶媒。

【0014】（第三発明）上記の課題を解決するための第三発明（請求項3に記載の発明）の構成は、前記第一発明に記載した層状有機チタノシリケートであってその有機基に重合可能な官能基を含むものが、任意の特定の形状に成形され、かつ前記有機基がその官能基の重合反応により互いに結合している層状有機チタノシリケートの成形体である。

【0015】（第四発明）上記の課題を解決するための第四発明（請求項4に記載の発明）の構成は、下記a）及びb）、更に必要に応じてc）を、d）の液中に溶解又は分散させ、そのまま直ちに、あるいはエージングを経て前記第一発明に記載した層状有機チタノシリケートを得た後、これに任意の特定の形状を与え、かつ有機基の官能基に重合反応を起こさせて有機基を互いに結合させる層状有機チタノシリケートの成形体の製造方法である。

a）少なくとも一のアルコキシ基と、少なくとも一の有機基であって重合可能な官能基を含むものとを有するオルガノアルコキシシラン。

b）Ti、Mg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、VあるいはZrから選ばれる1種以上の金属の無機塩、有機塩あるいはアルコキシド（その内、Tiの無機塩、有機塩あるいはアルコキシドが、金属原子中のTiの原子%として5～100%を占める）。

c）少なくとも一のアルコキシ基を有するシリコンアルコキシド。

d）無機又は有機の1種類の極性溶媒、あるいはその2種類以上の極性溶媒の混合溶媒。

【0016】

【作用・効果】

（第一発明の作用・効果）層状有機チタノシリケートは、その無機構造部分が、ケイ素又は金属を中心原子とする4面体シートとTi等を中心原子とする8面体シートとの積層体からなる層状ポリマーとして高度に発達した構造を有するため、高硬度、高耐熱性等の無機材料の特徴を良好に発現できる。

【0017】また、前記4面体シートの中心原子であるケイ素又は金属につき、必要に応じた程度において、その一部又は全部の原子がそれぞれ有機基と結合しているため、有機基の導入可能量は最大限で四面体の中心原子

10

20

30

40

50

1個あたり1〜3個という十分過ぎる程の有機部分を導入できる。従って、例えばコート材等として使用する際の可撓性や常温での迅速な成膜性等の有機材料の特徴を確保できる。

【0018】さらに、有機側鎖は共有結合によって4面体シートの中心原子に結合しているので両者の結合が堅牢であり、例えばコート材として使用する際の他の組成分との混合等、実用にあたり各種の操作を行なっても両者の結合が損なわれることがない。

【0019】また、層状有機チタノシリケートを、「層状の無機物が微分散した有機材料」という見地から認識した時、次の①、②のようなことが言える。

【0020】①即ち、層状粘土鉱物は、溶媒をその層間に含んで膨潤と呼ばれる挙動を示し、溶媒中に安定かつ均一に分散することが知られているが、層状有機チタノシリケートも溶媒中での分散安定性が高く、表面を有機分子で覆われているために特に有機物とのなじみが良い。

【0021】②次に、層状有機チタノシリケートに含まれる層状の無機部により、この材料には優れたガスバリア性を期待できる。従って、層状有機チタノシリケート、あるいはこれを含む材料は、外部から水、酸素が侵入して有機部を酸化・分解させるのを防ぐため、耐水性、耐熱性が優れる。

【0022】次に、層状有機チタノシリケートは、その8面体シートの中心原子のうち、Tiが5〜100原子%を占めているので、塗料やコート材等に使用した場合に優れた紫外線遮断効果を示す。8面体シートの中心原子のうち、Tiの占める割合が5原子%未満の場合には、材料の厚み等にもよるが、一般的にはその紫外線遮断効果がやや低減する。

【0023】なお、8面体シートの中心原子に占めるTiの割合が高まると、層状有機チタノシリケートの層状構造の特に平面方向（層に垂直な方向をC軸としたときの、A軸方向およびB軸方向）の結晶性が相対的に低くなる傾向がある。しかし、この傾向は、層状有機チタノシリケートの耐熱性、耐磨耗性、紫外線遮断性を何ら損なわず、却ってTiが8面体層の中心原子の多数を占めるという、従来自然界の粘土等にも殆ど見られない新規な構造体を提供するものである。

【0024】以上から明らかなように、もし希望するならば、8面体シートの中心原子に占めるTiの比率を調整することにより、層状有機チタノシリケートに任意の程度の結晶性を付与することができる。

【0025】（第二発明の作用・効果）第二発明は、前記したように、層状粘土鉱物のケイ素四面体を構成するケイ素に、Si-C共有結合によって有機基が導入された構造を初めて可能にした方法である、という一面を持つ。

【0026】なお、シリコンアルコキシドもオルガノ

ルコキシシランと同様にして層状有機チタノシリケートに組み込まれるが、これは有機基を有しないので、シリコンアルコキシドをオルガノアルコキシシランに対して所定の比率で併用することにより、層状有機チタノシリケートにおける有機基の割合を調整できる。

【0027】そして、有機基の導入のためにイオン交換反応を利用しないため、イオン化の困難な有機物、例えばエポキシ部分を含むものや、末端にアミノ基を有するものも有機基として導入することができる。また、第二発明の方法は、容易かつ温和な条件下での層状粘土鉱物の合成を特徴とする特開平3-199118号公報記載のフィロ珪酸塩の製造方法に準じたプロセスを採用しており、有機基が高温あるいは極端なpHにより損なわれることがない。

【0028】更に、原料系におけるオルガノアルコキシシランあるいはシリコンアルコキシドの使用量を調整することにより、層状有機チタノシリケートにおける有機基の割合、ひいてはその有機材料的な特徴の発現度合いやフィラーとしての親和性の程度を任意にコントロールできる。

【0029】本発明により生成する層状有機チタノシリケートにおいて、4面体シートの中心原子がSiのみでなく、一部が金属原子になる理由は、4面体シートの中心原子であるSiの一部が、原料系b)に含まれる金属によって置換されるためである、と考えられる。

【0030】（第三発明の作用・効果）第三発明の成形体は、前記第一発明の層状有機チタノシリケートが備える全ての特徴を維持し、更に、有機基がその官能基の重合反応により互いに結合しているため、硬度、耐熱性等が一層向上する。また、成形体がコート材として膜状に成形されている場合、多数の無機層状ポリマーが緻密に積層した上に有機基同志が結合して積層構造を強化するので、非常に優れたコート材となる。

【0031】（第四発明の作用・効果）本発明において、層状有機チタノシリケートを得るまでのプロセスでの作用・効果は前記第二発明と同様である。その後、官能基に重合反応をおこさせる過程は、有機基相互の結合反応であって容易な条件で迅速に行うことができ、有機基が損なわれることはない。

【0032】

【実施の形態】次に、本願第一〜第四発明の実施の形態を説明する。

（第一発明の実施の形態）第一発明の層状有機チタノシリケートには、8面体シートの両側に4面体シートが形成されたいわゆる2：1型構造のものと、8面体シートの片側に4面体シートが形成されたいわゆる1：1型構造のものがある。少なくとも有機基を多く含ませたい場合や、有機基相互の結合強度を向上させたい場合には、2：1型構造のものが、より望ましい。

【0033】図1は2：1型構造の層状有機チタノシリ

10

20

30

40

50

ケートの一例(4面体シートの中心原子がケイ素であり、各ケイ素原子に1個の有機基が結合しているもの)の部分構造を示し、Ti等の金属原子を中心とする8面体シート2の両側に、ケイ素原子3を中心とする4面体シート4が形成されている。そして、上記ケイ素原子3には、4面体シート4の一部を構成するものとして、有機基Rが共有結合により結合している。

【0034】以上の構造は自然界のス멕タイトと類似しているが、層内(層に垂直な方向をC軸としたときのA軸およびB軸方向)の結晶性は低く、X線回折等の方法によっても明確な周期性は認められない。その理由は、8面体シートの中心原子の少なくとも一部がTiであることによるものと考えられる。従って、8面体シートの中心原子に占めるTiの割合を低くすれば、結晶性を高くすることもできる。

【0035】4面体シートの中心原子はケイ素である場合の他、その一部ないし全部がTi、Al、Fe、Ge、P等である場合もある。4面体シートの中心原子がTi、Fe、Ge、P等となるのは、ケイ素との中心原子置換による。8面体シートの中心原子はTi、Mg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、V、Zrのうちの1種類又は2種類以上の金属原子からなり、そのうち、Ti原子が5~100原子%を占める。この範囲内におけるTi原子の割合の多寡は、層状有機チタノシリケートの結晶性、および紫外線遮断機能に影響する。

【0036】この明細書において、有機基とは、アルコキシ基を含まない概念である。有機基としては、層状有機チタノシリケートに導入可能でかつこのポリマーに有機材料の特徴を付与し得るものは、いずれも用い得る。その代表的なものの一例はアルキル基であるが、更に、有機基の末端にアクリル、メタクリル、エポキシ、アミノ、メルカプト等の重合可能な官能基を備えていても良い。4面体シートの中心原子の一部ないし全部に対し、1~3個の有機基が共有結合によって結合している。

【0037】有機基が重合可能な官能基を備えていない層状有機チタノシリケートはフィラーとして塗料、樹脂等に分散させることができる。有機基が重合可能な官能基を備えている層状有機チタノシリケートは、後述の第三発明の成形体の構成材料として活用される。

【0038】(第二発明の実施の形態)オルガノアルコキシシラン $R_xSi(OR')_{4-x}$ (Rは有機基、R'は低分子量アルキル基)とチタンアルコキシドに水を加えることで、これらを反応結合させ、層状有機チタノシリケートを得る。このRが有機側鎖として層状有機チタノシリケートの構造に導入される。

【0039】一般にゾルゲル法による $Si-O-Si$ のネットワーク形成のメカニズムは溶液のpHと反応系に存在する水の量によって異なり、それによって得られる加水分解物の性状も変化することが知られている。即

ち水が過剰に存在する系ではアルコキシ基が完全に加水分解され $Si(OH)_4$ となる傾向があり、これらが3次元架橋して粒子が大きく成長し、多孔質シリカが得られる。水が余り存在しない系では、アルコキシ基が部分的に加水分解されて、 $HOSi(OR')$ 、 $(HO)_2Si(OR')$ 、 $Si(OR')$ が多く存在するため1次元的即ちチェーン状に結合して曳糸性のゾルを形成する。溶液のpHが高い場合は水が過剰に存在する場合と、溶液のpHが低い場合は水が余り存在しない場合と、それぞれ同様なメカニズムで反応が進むものとされている。

【0040】チタンアルコキシドとオルガノアルコキシシラン、若しくはシリコンアルコキシドの加水分解物とを反応させ、それを塗料、コート材料等に利用しようとするときは、3次元架橋して粒子が大きくなつては具合が悪いので、一般に水が余り存在しない系での合成によりチェーン状の加水分解物が用いられてきた。しかし、本願発明者は加水分解の条件を検討することにより、アルコキシ基を完全に加水分解し、 $R_xSi(OR')_{4-x}$ 、 $Ti(OH)_4$ とし、オルガノアルコキシシラン $R_xSi(OR')_{4-x}$ のRにより架橋を2次元に制限して、層状構造を形成することができることを見出した。その具体的な方法を以下の①~③に示す。

【0041】①チタンアルコキシドとオルガノアルコキシシランを良く混合する。チタンアルコキシド/オルガノアルコキシシランの比は1/3~2/1、好ましくは1/2~1/1である。良く脱水した低級アルコールやアセトンのような水に可溶の有機溶媒で希釈することが望ましい。この際、シリコンアルコキシドを加えるとケイ素酸化物4面体層内に有機側鎖を持たないケイ素を導入できるため有機量の調節ができる。また、上記チタンアルコキシドの一部または大部分(95%まで)をMg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、VあるいはZrといった金属の塩若しくはアルコキシドに変えても良く、これにより8面体層のチタンの一部を天然の粘土鉱物で見られるMg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、VあるいはZr等の金属元素で置き換えることができる。またその置換の割合によって層内の結晶性を付与することが可能である。鉄、アルミニウム等は4面体のサイトに置換することがあることも知られている。

【0042】②上記に水を攪拌しながら加える。水の量は、チタンアルコキシド+オルガノアルコキシシランの溶媒中の濃度が100モル/リッター以下(より好ましくは10モル/リッター以下)となる量にする。層状有機チタノシリケートが即座に生じる。このときアルコキシドの加水分解、脱水縮合を促進する触媒を加えても良い。ゾルゲル法では酸触媒、アルカリ触媒とも用いられるが、本発明では、アルコキシ基を完全に加水分解する傾向が大きいアルカリ触媒が適当である。

【0043】③層状有機チタノシリケートを回収する。

ろ過しても、そのまま乾燥させても良い。但し前工程で不揮発性の触媒を加えた場合、ろ過、水洗が必要になる。

【0044】層状有機チタノシリケートの合成のメカニズムはおおよそ次のようだと考えられる。チタンアルコキシドとオルガノアルコキシシランとは、反応速度の高いチタンアルコキシドがまず加水分解を受け、 $Ti(OH)_4$ を生ずる。そして、 $Ti(OH)_4$ がオルガノアルコキシシランの加水分解を促し更に結合するが、これらが溶媒中で十分に希薄なときは、次々にランダムに3次元架橋するのではなく、 $R'-Si-O-Ti-O-Si-R'$ のようなユニットができ、さらに Ti が6配位しようとする傾向と R' 同士が配列しようとする傾向とから、このようなユニット同士が $-O-Ti-O-$ 部で結合し層状構造が形成されるものと考えられる。

【0045】a)のオルガノアルコキシシランは、層状有機チタノシリケートにおける4面体シートの中心原子と有機基とを供給するものであり、少なくとも一のアルコキシ基(4面体シートの中心原子であるケイ素が8面体シートと結合するために必要である。)と、少なくとも一の有機基とを有するものをいう。従って、アルコキシ基3:有機基1の比率のものから、アルコキシ基1:有機基3の比率のものまで使用できる。

【0046】b)の金属の無機塩或いは有機塩は、層状有機チタノシリケートにおける8面体シートの中心原子を供給するものであり、金属の種類としてはMg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、V、Zrのうちの1種類又は2種類以上が用いられる。そしてこれらの金属と塩を形成すべき無機酸あるいは有機酸の種類は限定されないが、 Ti の無機塩、有機塩あるいはアルコキシドが、金属原子中の Ti の原子%として5~10%を占める組成となっている。これらの金属の一部のものは、本発明の実施過程において、4面体シートの中心原子であるケイ素と置換することがある。

【0047】c)のシリコンアルコキシドは、層状有機チタノシリケートにおける有機基の含有量を調整するために、必要に応じてオルガノアルコキシシランと併用するものであり、少なくとも一のアルコキシ基を有し、かつ有機基を有しないものをいう。従って、アルコキシ基を1個有するものから、4個有するものまで使用できる。

【0048】a)〔あるいはa)とc)〕と、b)との使用量の比率を選択することにより、前記2:1型あるいは1:1型の層状有機チタノシリケートを選択的に製造することができる。要するに、8面体シートの中心原子となる Ti 等の金属原子と、4面体シートの中心原子となるケイ素原子との当量比の問題である。

【0049】例えば、金属原子:ケイ素原子が1:0.5~1:1ぐらいの比率では1:1型の層状有機チタノ

シリケートが、また、金属原子:ケイ素原子が1:2~3:4ぐらいの比率では2:1型の層状有機チタノシリケートが生成する。

【0050】ゲル化プロセスは、原料系の選択や、反応条件次第で、直ちに完了する場合もあり、ある程度(例えば1~2日間程度)のエージングを要する場合もある。得られた層状有機チタノシリケートは、一旦溶媒を排除して乾燥粉末として回収しても良く、ゲル状のままでもコート材等の用途に用いても良い。

【0051】(第三発明の実施の形態)重合可能な官能基とは、例えば、ヘテロ原子や不飽和結合が代表的であるが、二つの官能基によって重合するようなもの、例えば、アミド結合を形成し得るアミノ基とカルボキシル基との組み合わせのようなものでも良く、要するに重合反応を起こし得る官能基であればその種類を問わない。

【0052】第三発明における上記以外の点の実施態様は、前記第一発明の実施態様と同様である。

【0053】(第四発明の実施の形態)層状有機チタノシリケートに与えられる形状は、例えば成形体がコーティング膜であるときは膜状であり、型をもって成形されるときはその型の形状である。いずれにせよ、成形体が成形される手段、プロセス、あるいはその形状は、第三発明の成形体の用途によって全く区々であり、何等限定しない。

【0054】成形後の官能基の重合反応は、加熱その他の公知の任意の手段によって起こさせることができ、その手段の内容は限定しない。

【0055】第四発明における上記以外の点の実施態様は、前記第二発明の実施態様と同様である。

【0056】

【実施例】

(実施例1:層状有機チタノシリケートの合成) 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン297.6gとチタンテトライソプロポキシド170.4gをメタノール5リッターで希釈し、良く攪拌した。これをイオン交換水24リッターに加えて良く攪拌した。そのまま1日放置した後、生成した層状有機チタノシリケートをろ過により回収した。さらに真空中で乾燥して層状有機チタノシリケート粉末143gを得た。

【0057】この粉末のX線回折による評価では、図2に示すように001のピークを持つスメクタイト的なパターンが現れ、結晶構造の形成が示唆された。また、赤外吸光分析(IR)による評価では、図3に示すように 1720 cm^{-1} (カルボニル基)や 1640 cm^{-1} (C=C二重結合)のピークからアクリル基が存在していることを確認した。

【0058】また、図4に示すように、熱重量減少(TG)の測定では約 350°C まで重量減少が殆ど見られず、層状有機チタノシリケートに含まれる有機基がかなりの耐熱性をしめすことが分かった。

【0059】(実施例2:層状有機チタノシリケートの有機溶媒への分散) サンドミルにより層状有機チタノシリケートの有機溶媒への分散を行った。層状有機チタノシリケート:ブタノール:直径1mmのガラスビーズ=18g:72g:200gの割合でサンドミルにより毎分2000回転で3時間攪拌し、分散を行ったところ、半透明の層状有機チタノシリケート/ブタノール分散液を得た。

【0060】(実施例3:UV吸光スペクトル) 石英製スライドガラス(1mm厚)上に上記の層状有機チタノシリケート/ブタノール分散液をフローコート法により塗布した。これを室温で30分乾燥したところ、透明な膜を得た。この膜のUV吸光スペクトルを測定した。測定は紫外分光光度計を用いて、スリット幅1mm、波長範囲190~500ナノメートルで行った。その結果、図5に示すように、層状有機チタノシリケート膜は波長350ナノメートル付近から紫外線遮断効果を示し始め、波長300ナノメートル以下の紫外線のほとんどを遮断する効果があることが分かった(図5の「Ti」で示すスペクトル)。

【0061】なお、同図の「Al」、「Mg」でそれぞれ示すスペクトルは、有機ケイ素系層状高分子の8面体サイトの中心にアルミニウムまたはマグネシウムを持つ、メタクリルアルミニウム層状高分子膜、メタクリルマグネシウム層状高分子膜のUV吸光スペクトル測定結果である。メタクリルアルミニウム層状高分子膜、メタクリルマグネシウム層状高分子膜はチタン酸化物層の代わりにアルミニウム8面体層もしくはマグネシウム8面体層を持つことの他は層状有機チタノシリケートとほぼ同様の構造である。

【0062】メタクリルアルミニウム層状高分子膜、メタクリルマグネシウム層状高分子膜は以下のようにして作製した。

【0063】塩化アルミニウム6水和物24.2gにイオン交換水4000mlを加えて良く攪拌し、溶解させた。これにメタノール1000mlで希釈した3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン49.6gを加えて更に攪拌した。ここに1N水酸化ナトリウム水溶液300mlを180秒/mlの速度で加えた。室温で3日放置した後にろ過、水洗を行い沈殿物を回収し、真空乾燥を行いメタクリルアルミニウム層状高分子を得た。

【0064】メタクリルマグネシウム層状高分子の場合も同様である。塩化マグネシウム6水和物20.4gにイオン交換水4000mlを加えて良く攪拌、溶解させた。これにメタノール1000mlで希釈した3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン49.6gを加えて更に攪拌した。ここに1N水酸化ナトリウム水溶液200mlを180秒/mlの速度で加えた。室温で1日放置した後にろ過、水洗を行い沈殿物を回収し、真空乾燥を行いメタクリルマグネシウム層状高分子を得た。

10

20

30

40

50

【0065】上記2種の有機ケイ素系層状高分子を、それぞれ、サンドミルにより有機溶媒への分散を行った。有機ケイ素系層状高分子:ブタノール:直径1mmのガラスビーズ=18g:72g:200gの割合でサンドミルにより毎分2000回転で3時間攪拌し分散を行ったところ、半透明の層状有機アルミニウムシリケート/ブタノール分散液および半透明の層状有機マグネシウムシリケート/ブタノール分散液を得た。これらの分散液を傾き40度で石英製スライドガラス(1mm厚)上にフローコート方により塗布した。これを室温で30分乾燥して透明なメタクリルアルミニウム層状高分子膜およびメタクリルマグネシウム層状高分子膜を得た。この2例との比較により、層状有機チタノシリケート膜は紫外線の波長350ナノメートル付近より紫外線遮断効果を示し、波長300ナノメートル以下の紫外線はほとんど通さないという紫外線遮断効果を持つことが明らかである。

【0066】(実施例4:ハードコート膜の作製) 上記の層状有機チタノシリケート/ブタノール分散液に光重合開始剤としてベンゾインイソプロピルエーテル0.36gを加えて15分攪拌の後、超音波洗浄器により30分混合した。これを傾き40度でフローコート法によりポリメチルメタクリレート射出成形板(100mm×100mm)上に塗布した。そのまま室温で15分乾燥し高圧紫外線ランプにより30分間紫外線を照射したところ硬化し、ハードコート膜を得た。このハードコート膜のJIS鉛筆硬度試験を行ったところ、9Hであった。

【0067】(実施例5) イオン交換水4000mlに水酸化ナトリウム水溶液100mlを加えて良く攪拌した。これに3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン49.6gとチタンブトキシド17.0g、塩化ニッケル6水和物11.9gをメタノール1000mlで希釈し良く攪拌して調製した溶液を加えた。室温で3日放置した後にろ過、水洗を行い、沈殿物を回収して真空乾燥を行い、薄緑色の層状有機ニッケル/チタノシリケート粉末18.3gを得た。

【図面の簡単な説明】

【図1】層状有機チタノシリケートの結晶構造図

【図2】層状有機チタノシリケートのXRDパターン

【図3】層状有機チタノシリケートの赤外吸光分析チャート

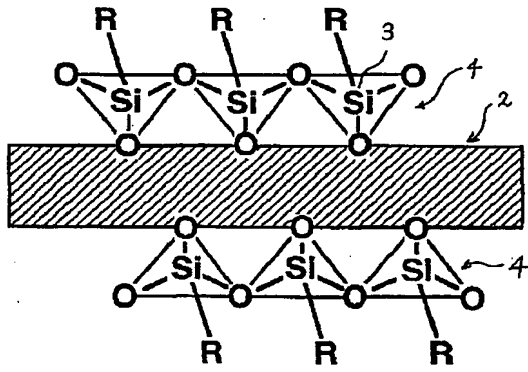
【図4】層状有機チタノシリケートの熱重量減少(TG)

【図5】層状有機チタノシリケート等のUV吸光スペクトル

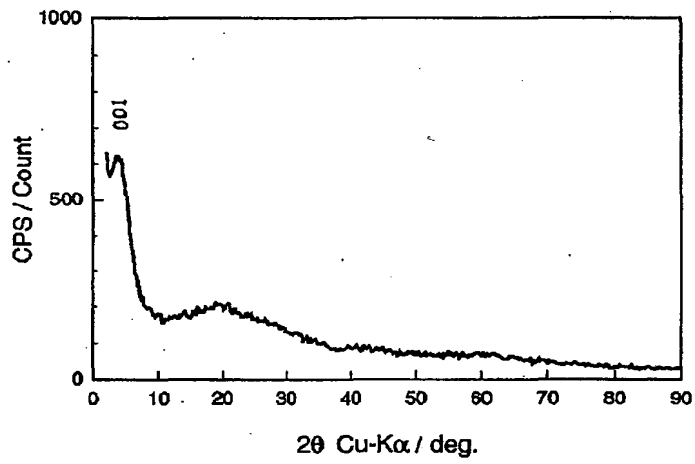
【符号の説明】

- 2 8面体シート
- 3 ケイ素原子
- 4 4面体シート

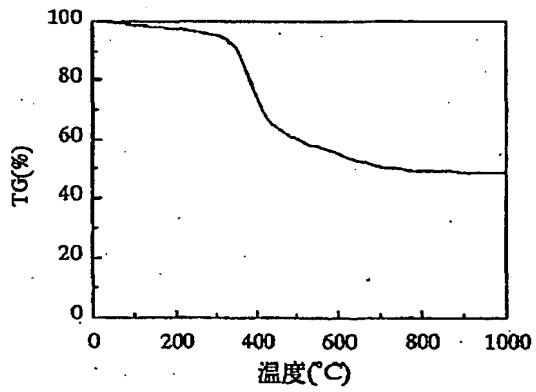
【図1】



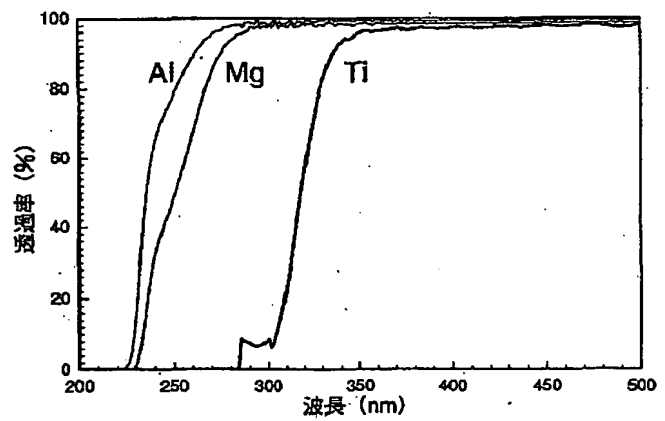
【図2】



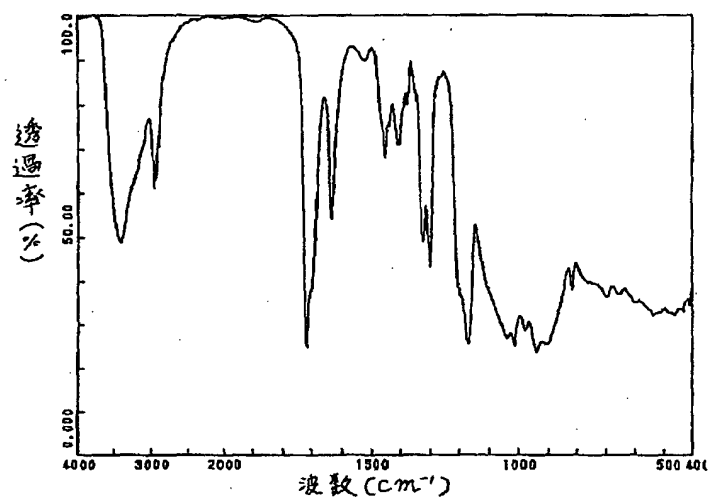
【図4】



【図5】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 矢野 一久
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成13年10月23日(2001.10.23)

【公開番号】特開平9-241380
 【公開日】平成9年9月16日(1997.9.16)
 【年通号数】公開特許公報9-2414
 【出願番号】特願平8-83300
 【国際特許分類第7版】

C08G 77/02 NTZ

C01B 33/20

【FI】

C08G 77/02 NTZ

C01B 33/20

【手続補正書】

【提出日】平成13年2月8日(2001.2.8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】4面体シートの中心原子はケイ素である場合の他、その一部ないし全部がTi、Al、Fe、Ge、P等である場合もある。4面体シートの中心原子がTi、Al、Fe、Ge、P等となるのは、ケイ素との中心原子置換による。8面体シートの中心原子はTi、Mg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、V、Zrのうちの1種類又は2種類以上の金属原子からなり、そのうち、Ti原子が5～100原子%を占める。この範囲内におけるTi原子の割合の多寡は、層状有機チタノシリケートの結晶性、および紫外線遮断機能に影響する。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正内容】

【0038】(第二発明の実施の形態)

オルガノアルコキシラン $R_xSi(OR')$

$x = 1, 2, 3, 4$ (Rは有機基、R'は低分子量アルキル基)とチタンアルコキシドに水を加えることで、これらを反応結合させ、層状有機チタノシリケートを得る。このRが有機側鎖として層状有機チタノシリケートの構造に導入される。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正内容】

【0046】b)の金属の無機塩、有機塩あるいはアルコキシドは、層状有機チタノシリケートにおける8面体シートの中心原子を供給するものであり、金属の種類としてはTi、Mg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、V、Zrのうちの1種類又は2種類以上が用いられる。そしてこれらの金属と塩を形成すべき無機酸あるいは有機酸の種類は限定されないが、Tiの無機塩、有機塩あるいはアルコキシドが、金属原子中のTiの原子%として5～100%を占める組成となっている。これらの金属の一部のものは、本発明の実施過程において、4面体シートの中心原子であるケイ素と置換することがある。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0065

【補正方法】変更

【補正内容】

【0065】上記2種の有機ケイ素系層状高分子を、それぞれ、サンドミルにより有機溶媒への分散を行った。有機ケイ素系層状高分子：ブタノール：直径1mmのガラスビーズ=18g：72g：200gの割合でサンドミルにより毎分2000回転で3時間攪拌し分散を行ったところ、半透明の層状有機アルミニウムシリケート／ブタノール分散液および半透明の層状有機マグネシウムシリケート／ブタノール分散液を得た。これらの分散液を傾き40度で石英製スライドガラス(1mm厚)上にフローコート法により塗布した。これを室温で30分乾燥して透明なメタクリルアルミニウム層状高分子膜およびメタクリルマグネシウム層状高分子膜を得た。この2例との比較により、層状有機チタノシリケート膜は紫外線の波長350ナノメートル付近より紫外線遮断効果を示し、波長300ナノメートル以下の紫外線はほとんど通さないという紫外線遮断効果を持つことが明らかである。